

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ И ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ КР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Королева О.Н.^{1,2}, Коробатова Н.М.¹

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, koroleva@mineralogy.ru

²Южно-Уральский Государственный университет, г. Миасс

В стеклообразующих системах основную роль в формировании анионных структур играют катионы-модификаторы. Поскольку их концентрация контролирует количество немостиковых атомов кислорода, то степень полимеризации, плотность и другие физико-химические свойства силикатных и германатных стекол и расплавов также зависят от их количества [Rossano & Mysen, 2012; Soltay & Henderson, 2005]. Кроме того, наличие в стеклах двух различных катионов-модификаторов может приводить к, так называемому, «полищелочному эффекту», который характеризуется точками экстремума на кривых зависимости свойств стекол от состава. Однозначного объяснения этому явлению нет до сих пор [Calahoo & Zwanziger, 2017], но очевидна его взаимосвязь со структурными изменениями в стекле при замещении одного катиона-модификатора другим.

Данная работа посвящена исследованию структуры полищелочных силикатных и германатных стекол методами комбинационного рассеяния и термодинамического моделирования. Изучение стекол и расплавов с использованием этих двух подходов хорошо зарекомендовало себя при изучении двухкомпонентных [Bykov et al., 2009] и трехкомпонентных [Bykov & Koroleva, 2010] силикатных систем. Основным отличием данной работы является термодинамический подход, основанный на минимизации свободной энергии Гиббса, а не на методе реакций, как мы это делали ранее. Кроме того, для всех термодинамических вычислений была использована единая согласованная база данных, что позволило увеличить точность расчётов.

Структура стекол системы $K_2O-Li_2O-SiO_2$ была исследована ранее в работе [Бобылев и др., 1987] методом спектроскопии КР, в то время как структуру расплавов удалось изучить лишь методом термодинамического моделирования с использованием базы термодинамических данных NIST [Bykov & Koroleva, 2010]. Было показано, что в переохлажденном расплаве (стекле) при температуре 600 К наблюдается упорядоченное распределение катионов-модификаторов. Катионы более сильного основания (K^+) преимущественно занимают катионные позиции около структурных единиц Q^3 , а катионы более слабого

основания (Li^+) – около структурных единиц Q^2 , что особенно отчетливо проявляется при составе $20K_2O-20Li_2O-60SiO_2$. При увеличении температуры поведение катионов модификаторов изменяется: в катионном окружении структурных единиц Q^2 появляются катионы K^+ , а в катионном окружении структурных единиц Q^3 появляются катионы Li^+ . Концентрация структурных единиц $Q^2(K)$ и $Q^3(Li)$ увеличивается, а концентрация структурных единиц $Q^3(K)$ и $Q^2(Li)$ соответственно уменьшается с ростом температуры. Эти изменения направлены в сторону более случайного распределения катионов-модификаторов между структурными единицами Q^n , что соответствует уменьшению упорядоченности в изученной катионно-анионной силикатной системе с увеличением температуры.

Стекла системы $K_2O-Li_2O-GeO_2$ исследовались методами колебательной спектроскопии, что позволило определить условия возникновения высоко-координированных атомов $Ge(V)$ и $Ge(VI)$ в изученной полищелочной системе. При замещении катионов лития катионами калия в стеклах, содержащих 20 и 30 мол. % M_2O , первоначально происходит переход атомов германия $Ge(V) \rightarrow Ge(VI)$ и $Ge(IV) \rightarrow Ge(VI)$, соответственно, после чего возможен разрыв связей $Ge-O-Ge$ и, следовательно, образование немостиковых атомов кислорода. Кроме того, было обнаружено нестатистическое распределение катионов-модификаторов в изученных стеклах системы $Li_2O-K_2O-GeO_2$: катионы лития при равных возможностях занимают энергетически выгодные позиции рядом с $Ge(V)$, тогда как катионы калия предпочитают окружение $Ge(VI)$ [Koroleva et al., 2019].

Термодинамический подход, применяемый в данной работе, позволил рассчитать структуру полищелочных германатной и силикатной систем. Для этого мы провели согласование термодинамической информации по щелочным и щелочно-земельным силикатам и германатам, построили физико-химические модели трехкомпонентных систем и сопоставили результаты с данными из спектроскопии КР. В список возможных компонент силикатных систем включались M_2SiO_3 , $0.5M_2Si_2O_5$, M_4SiO_4 и $0.5M_6Si_2O_7$, где $M = Li, Na, K$, термодинамические

функции которых приняты равными термодинамическим функциям кремнекислородных тетраэдров $Q^0 - Q^3$. Структурная единица Q^4 характеризуется термодинамическими функциями чистого SiO_2 . Для термодинамического моделирования полищелочной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ на ПК «Селектор» были выбраны составы $33(\text{Li}, \text{K})_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$, $40(\text{Li}, \text{K})_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ и $50(\text{Li}, \text{K})_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$. Было показано, что наиболее ярко нестатистическое распределение выражено при равных содержаниях двух щелочных катионов в силикатных стеклах. Полученные зависимости концентрации структурных единиц от состава и температуры в стеклах и расплавах этих составов согласуются с результатами термодинамического моделирования по стехиометрическим реакциям аналогичной системы [Bykov & Koroleva, 2010; Бобылев, et al., 1987].

Поскольку информация по термодинамическим характеристикам щелочных германатов крайне скупа, расчет по реакциям с использованием базы термодинамических данных NIST для данной системы невозможен. Единственным методом контроля вычисленных данных для щелочногерманатных стекол и расплавов является спектроскопия КР [Ivanova, 2013; Koroleva et al., 2019]. Для формирования термодинамической модели полищелочной германатной системы нами было учтено изменение координационного числа атомов германия в зависимости от состава. Для этого в базу данных кроме GeO_2 (кварц) был включен GeO_2 (рутил). Остальные характеристики для неизученных методами калориметрии щелочных германатов были оценены аддитивными методами [Shtenberg et al., 2017].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00079.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобылев И.Б., Быков В.Н., Анфилов В.Н. Распределение катионов между силикатными полианионами различного строения по данным спектроскопии комбинационного строения // Геохимия. 1987. 5. С. 732-736.
2. Bykov V.N., Koroleva O.N. Thermodynamic simulation of the behavior of network-modifying cations in multicomponent silicate melts // Geochemistry International. 2010. 48(11). P. 1128-1130.
3. Bykov V.N., Koroleva O.N., Osipov A.A. Structure of silicate melts: Raman spectroscopic data and thermodynamic simulation results // Geochemistry International. 2017. 47(11). P. 1067-1074.
4. Calahoo C., Zwanziger J.W. The mixed modifier effect in ionic conductivity and mechanical properties for $x\text{MgO}-(50-x)\text{CaO}-50\text{SiO}_2$ glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. 460, 6-18.
5. Ivanova T.N. The structure of germanate glasses and melts by vibrational spectroscopy. thesis...PhD chemical science: 02.00.04 (physical chemistry), Institute of metallurgy UrB RAS, Yekaterinburg, 2013.
6. Koroleva O.N., Korobatova N.M., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. Structure of Glasses of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ System: Raman Spectroscopic Data // Geochemistry International. 2019. 57(3). P. 331-340.
7. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. 510. P. 143-150.
8. Rossano S., Mysen B.O. Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2012. P. 321-366.
9. Shtenberg M.V., Koroleva O.N., Korobatova N.M., Bychinskii V.A., Tupitsyn A.A., Fomichev S.V., Krenev V.A. Calculation of the formation enthalpies, standard entropies, and standard heat capacities of alkali and alkaline-earth germanates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. 62(11), P. 1464-1468.
10. Soltay L.G., Henderson G.S. Structural differences between lithium silicate and lithium germanate glasses by Raman spectroscopy // Physics and Chemistry of Glasses. 2005. 46(4), P. 381-384.